

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 31 17 514 A1**

⑤① Int. Cl. 3:
C 08 G 65/48
C 08 F 212/08
C 08 L 71/04

②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 31 17 514.7
2. 5. 81
2. 12. 82

⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Brandstetter, Franz, Dipl.-Chem. Dr., 6730 Neustadt, DE;
Hambrecht, Juergen, Dipl.-Chem. Dr., 6903
Neckargemünd-Dilsberg, DE; Naarmann, Herbert,
Dipl.-Chem. Dr., 6719 Wattenheim, DE

[Faint, illegible text, possibly a signature or stamp]

⑤④ **Aromatische Polyether mit olefinischen Endgruppen**

Polyphenylenether mit olefinischen polymerisierbaren Endgruppen sowie Verwendung solcher Polyphenylenether zur Herstellung von Copolymerisaten mit anderen polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen.

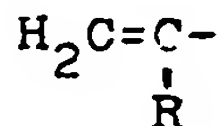
(31 17 514)

DE 31 17 514 A1

DE 31 17 514 A1

Patentansprüche

1. Polyphenylenether, dadurch gekennzeichnet, daß
sie olefinische Endgruppen der allgemeinen
Formel enthalten



wobei R Wasserstoff oder ein aliphatischer Alkyl-
rest sein kann.

2. Verwendung der olefinische Endgruppen enthaltenden
Polyphenylenether zur Herstellung von Copolymeri-
saten mit anderen polymerisierbare Doppelbindungen
enthaltenden Verbindungen.

Aromatische Polyether mit olefinischen Endgruppen

Die Erfindung betrifft aromatische Polyether mit olefinischen polymerisierbaren Endgruppen.

5

Aromatische Polyether mit olefinischen Gruppen sind beispielsweise in der DE-OS 29 17 819 (US-PS 4 207 406) beschrieben. Hierbei handelt es sich z.B. um Copolymerisate von 2,6-Dimethylphenol und 2-Allyl-6-methyl-phenol. Versucht man derartige Copolymerisate mit anderen copolymerisierbaren Monomeren zu polymerisieren, so können leicht vernetzte unlösliche Produkte entstehen, deren weitere Verarbeitung schwierig ist.

15

Außerdem sind acylgekoppelte Polymere von chinongekoppelten Polyphenylenoxiden bekannt, die unter anderem als Acylkomponente die Maleinsäure enthalten können (DE-OS 28 22 859, US-PS 4 156 772). Diese mit Maleinsäure gekoppelten Polyphenylenoxide sind aber z.B. nicht geeignet, mit anderen Doppelbindungen enthaltenden Monomeren zu copolymerisieren, so daß sie als Copolymerisationskomponenten nicht in Frage kommen.

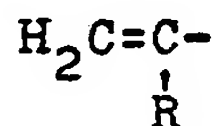
20

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aromatische Polyether mit olefinischen, polymerisierbaren Endgruppen zu schaffen.

25

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, durch aromatische Polyether, die eine olefinische Endgruppe der allgemeinen Formel enthalten

30



35 wobei Wasserstoff oder ein aliphatischer Alkylrest sein kann.

L

Gegenstand der Erfindung sind daher Polyphenylenether des Patentanspruches 1.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der olefinische Endgruppen enthaltenden Polyphenylenether nach Anspruch 1 zur Herstellung von Copolymerisaten mit anderen polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen.

10 Unter aromatischen Polyethern werden Polyphenylenoxide verstanden, bei denen der Ethersauerstoff der einen Einheit an den aromatischen Ring der benachbarten Einheit gebunden ist. Bevorzugt handelt es sich bei den Polyethern um Verbindungen auf der Basis von in ortho-Position disubstituierten Polyphenylenoxiden. Dabei sollen
15 mindestens 20 Einheiten miteinander verknüpft sein. Die Polyether können in ortho-Stellung zum Sauerstoff Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Phenylreste und Kohlenwasserstoff-oxi-Reste
20 tragen. So kommen in Frage: Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylen)-ether, Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2,6-dibrom-1,4-phenylen)ether. Derartige Polyether haben freie phenolische Hydroxylendgruppen.

25 Die aromatischen Polyether werden u.a. durch Selbstkondensation der entsprechend einwertigen Phenole durch Einwirken von Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysatorsystems, wie es beispielsweise in den
30 US-PSen 3 219 625, 3 306 874, 3 306 875, 3 956 442, 3 965 069, 3 972 851 beschrieben ist, hergestellt.

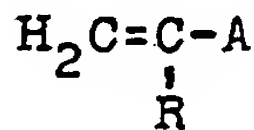
Bei den olefinischen polymerisierbaren Endgruppen handelt es sich um eine vinylische bzw. allylische Gruppierung. Bevorzugt sind vinylische Endgruppen.

- 5 Die Herstellung der aromatischen Polyether mit olefinischer Endgruppe erfolgt u.a. durch die Umsetzung der freien phenolischen Hydroxylendgruppe mit einer Verbindung, die eine vinylische Endgruppe und eine mit der Hydroxylendgruppe des aromatischen Polyethers reagierende, zu einer Verknüpfung von Polyether und vinylischer Endgruppe tragenden Verbindung enthält. Beispielsweise kommen in Betracht eine olefinische Doppelbindung enthaltende Säurehalogenide, -anhydride bzw. -ester, Epoxide und Isocyanate. In Frage kommen beispielsweise: Acrylsäurechlorid, Methacrylsäurechlorid, Methacrylsäureanhydrid, p-Vinyl-benzoylchlorid, Vinylphosphonsäuredichlorid, Vinylsulfonsäurechlorid, Vinylisocyanat, Vinylchloriden. Bevorzugt ist dabei Methylacrylsäurechlorid Vinylphosphonsäuredichlorid und Vinylphosphonsäurechlorid.

20

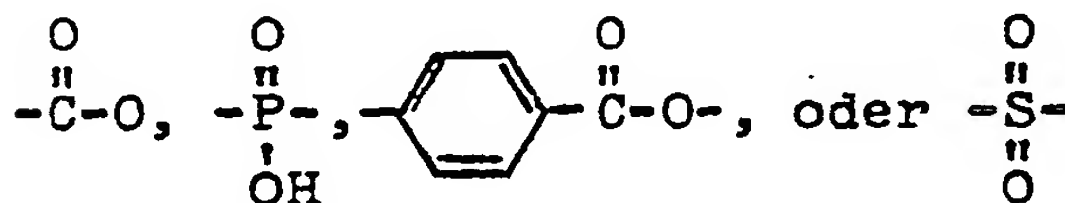
Bevorzugt sind Polyphenylenether, die eine olefinische Endgruppe der allgemeinen Formel enthalten

25



worin R die oben angegebene Bedeutung hat und A folgende Gruppierung

30



sein kann.

35

Die Umsetzung des aromatischen Polyethers mit diesen Verbindungen erfolgt bevorzugt in organischen Lösungsmitteln wie es beispielsweise in der Schrift "The chemistry of the hydroxyl group Part 1 S. 453 bis 503 (1971) Interscience Publishers Landon - New York - Sydney - Toronto - von S. Patai beschrieben ist. Die Reaktion kann dabei in Gegenwart von Katalysatoren wie tert. Amine oder sogenannten "Phasentransferkatalysatoren" wie quartären Ammonium-, Phosphonium-, Arsenium- und tertiären Sulfonium-Verbindungen erfolgen.

Die erfindungsgemäßen aromatischen Polyether können z.B. als Komponente für Mischungen mit anderen Polymeren wie Polystyrol, ABS verwendet werden. Insbesondere können die Polyether mit anderen doppelbindungshaltigen polymerisierbaren Verbindungen, wie beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Methacrylsäuremethylester, Alkylester der Acrylsäure, Butadien, Isopren copolymerisiert werden. Es können aber auch Terpolymerisate hergestellt werden, die aus den aromatischen Polyethern mit olefinischer Doppelbindung und zwei weiteren doppelbindungshaltigen Verbindungen, wie beispielsweise Styrol/Acrylnitril, Styrol/Maleinsäuranhydrid, Styrol/Butadien, Acrylnitril/Butadien aufgebaut sind. Solche Copolymerisate eignen sich z.B. als thermoplastische Kunststoffe oder in Kombination mit phosphonhaltigen Verbindungen zur Flammfestausrüstung von thermoplastischen Kunststoffen.

Die Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Anteile beziehen sich, wenn es nicht anders angegeben auf das Gewicht.

Beispiel 1

122 g Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, der durch die Umsetzung von 2,6-Dimethylphenol in Toluol in Gegenwart von Cu-I-Br/Dibutylamin und Sauerstoff hergestellt wurde, mit einer Grenzviskosität von 0,48 dl/g (gemessen bei 30°C in Chloroform) werden in 1100 g Toluol bei 80°C gelöst. Nach dem Abkühlen auf 23°C werden 55 g Dimethylformamid und 22 g Triethylamin zugegeben. Dazu tropft man unter starkem Rühren und unter Stickstoff 160 g Vinylphosphonsäuredichlorid bei 23°C. Bei dieser Temperatur wird nach der Zugabe des Vinylphosphonsäuredichlorid noch 2 Stunden gerührt. Man läßt noch 1 Stunde bei 80°C nachreagieren, kühlt auf Raumtemperatur ab und fällt in 5500 g Methanol aus. Nach dem gründlichen Waschen mit Methanol bzw. Wasser wird bei 1 Torr im Vakuum bei 50°C getrocknet. Das Produkt enthält nach Umfällen 0,25 Gew.-% P und 0,01 Doppelbindungen/100 g Polymerisat (iodometrische Titration nach Anlagerung von ICl_3).

20

Beispiel 2

100 g Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, der durch Umsetzung von 2,6-Dimethylphenol in Toluol in Gegenwart von Cu-I-Br(Dibutylamin und Sauerstoff erhalten werde und eine Grenzviskosität von 0,32 dl/g (gemessen bei 30°C in Chloroform) werden in 1000 g Toluol bei 80°C gelöst. Nach dem Abkühlen auf 50°C werden unter starkem Rühren 1 g einer 50%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung und 0,01 g Tetrabutylammoniumbromid zur Lösung gegeben. Dazu tropft man im Verlaufe von 5 Minuten eine Lösung von 1,1 g Methacrylsäurechlorid und 0,02 g Di-tert.butylkresol in 10 ml Toluol unter heftigem Rühren bei 50°C. Nach weiteren 10 Minuten läßt man abkühlen, neutralisiert mit verdünnter Essigsäure, fällt in Methanol aus, fil-

35

triert ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum bei 1 Torr und 50°C. Das Produkt enthält 0,015 Doppelbindungen/100 g Polymerisat.

5 Beispiel 3

Die Reaktion wird analog Beispiel 2 durchgeführt nur, daß anstelle von Methacrylsäurechlorid, 6,3 g Vinylsulfonsäurechlorid verwendet werden. Das Produkt enthält 0,3 Gew.% S und 0,0094 Doppelbindungen/100 g Polymerisat.

Beispiele 4-9

Die in Tabelle 1 angegebenen Mengen der erfindungsgemäßen Polyether aus den Beispielen 1 bis 3 werden in den in Tab. 1 angegebenen Mengen der Comonomeren und Obis 20 Gewichtsteilen Ethylbenzol gelöst und bei 140°C, 12 h in einer unter Stickstoff abgeschmolzenen Hochdruckglasampulle (Bombenrohr) polymerisiert. Das erhaltene Polymerisat wird bei 50°C unter Vakuum vom Lösungsmittel und den Restmonomeren befreit. Die Zusammensetzung wird IR-spektroskopisch (Styrol) und mit Hilfe der Elementenanalyse (Acrylnitril bestimmt. Die Grenzviskosität wurde bei 30°C in Chloroform gemessen.

Die charakteristischen Daten der Copolymeren sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel	Monomerenzusammensetzung		Copolymerzusammen-		Grenzviskosität
	Polyether (Gew.%)	Comonomere Ethylbenzol (Gew.%)	setzung (Gew.%)	Acrylnitril (Gew.%)	
4	Beispiel 1 (8)	Styrol (54) Acrylnitril (18)	(20)	68	20
5	Beispiel 1 (24)	Styrol (42) Acrylnitril (14)	(20)	54	17
6	Beispiel 1 (40)	Styrol (30) Acrylnitril (10)	(20)	38	10
7	Beispiel 2 (40)	Styrol (30) Acrylnitril (10)	(20)	37	13
8	Beispiel 3 (40)	Styrol (60)	(0)	58	-

35

30

25

20

15

10

5

THIS PAGE BLANK (USPTO)